

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-285922

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 08 J 5/00  
C 08 F 110/08  
// C 08 L 23:18

識別記号

CES  
MJF

庁内整理番号

8517-4F  
8721-4J

④ 公開 平成3年(1991)12月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑥ 発明の名称 ポリブテンの成形物

⑦ 特 願 平2-84841

⑧ 出 願 平2(1990)4月2日

⑨ 発 明 者 浅 沼 正 大阪府高石市取石3丁目4-1-133  
⑩ 発 明 者 松 澤 宏 大阪府高石市加茂4丁目10-11-540  
⑪ 発 明 者 伊 藤 貢 大阪府高石市西取石3丁目8-7-738  
⑫ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリブテンの成形物

## 2. 特許請求の範囲

1. 実質的にシンジオタクチック構造を有するポリブテンを成形してなるX線回折によって定められた格子定数が $a=16.9$ ,  $b=6.05$ ,  $c=7.78$ Åである斜方晶であるポリブテン-1の成形物。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリブテン-1の成形物に関する。詳しくは、特定の結晶構造を有するポリブテン-1の成形物に関する。

〔従来技術〕

アイソタクチックポリブテン-1は従来より知られており種々の用途にその利用が検討されているが、シンジオタクチック構造のポリブテン-1は従来知られていなかった。

〔発明が解決しようとする課題〕

高度にシンジオタクティシティーを有するポリ

プロピレンは、J. A. EHRENにより初めて発見された(J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256) 非対称な配位子を有する遷移金属化合物とアルミノキサンからなる触媒を用いることで製造できるが、この触媒を利用して十分に精製されたブテン-1を重合すると極めてシンジオタクティシティーの高いポリブテン-1が得られることが我々により見出された。(特願平1-141168) しかしながらこのものの結晶性については全くわかっていなかった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、結晶化したポリブテン-1について鋭意探索し特定の構造の結晶性のポリブテン-1が製造できることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は実質的にシンジオタクチック構造を有するポリブテンを成形してなるX線回折によって定められる格子定数が $a=16.9$ ,  $b=6.05$ ,  $c=7.78$ Åである斜方晶であるポリブテン-1の成形物である。

本発明についてその製造方法の一例を示すことでさらに説明する。後述の方法で合成できる高立

体規則性のシンジオタクチック構造のポリブテン-1を熔融成形するか、あるいはトルエンなどの炭化水素溶剤に溶解してキャスト成形し溶剤を蒸発除去することで実質的に1つの結晶構造からなるポリブテン-1の成形物とすることができる。熔融成形したものは比較的低温で比較的長時間保持することで結晶化させることができる。

ここで用いるシンジオタクチックポリブテン-1は、例えば上述のJ.A. EWENらにより初めて発見された非対称な配位子を有する遷移金属化合物とアルミノキサンからなる触媒を用いてブテン-1を重合することで製造できる。ここで好ましくは、非対称な配位子を有する遷移金属化合物は純度の高い(塩化リチウムなどの活性のない不純物は問題はないが特に一方の配位子が外れた構造の遷移金属化合物などは極力少ないことが要求される。)ものを用いるのが好ましく、重合体のシンジオタクチックペンタッド分率(Macromolecules 1983 vol16 786-790)が0.5以上、特に好ましくは0.7を超えるようなタクティシティーの良好なポリブ

テン-1が好ましく利用される。

非対称な配位子を有する遷移金属化合物としては上記文献に記載されたイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ハフニウムジクロリド、あるいはイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドなどが例示され、またアルミノキサンとしては、一般式、 $R-(AEO)_nAEO-R_2$ あるいは $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array}$  (式中Rは炭素数1~3の炭化水素残基。)で表される化合物が例示でき、特にRがメチル基であるメチルアルミノキサンでnが5以上、好ましくは10以上のものが利用される。上記遷移金属化合物に対するアルミノキサンの使用割合としては10~1000000モル倍、通常50~5000モル倍である。また重合条件については特に制限はなく不活性媒体を用いる溶媒重合法、或いは実質的に不活性媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。重合温度としては-100~200℃、重合圧力としては常圧~100 kg/cm<sup>2</sup>で行うのが一般的で

ある。好ましくは-100~100℃、常圧~50 kg/cm<sup>2</sup>である。

上記触媒を用いると、重合に際して実質的に一段重合で行うことで分子量分布が狭く135℃でゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比が通常1.5~3.5程度であるポリマーが得られるが、2種の遷移金属化合物(金属として例えばジルコニウムとハフニウムなど2種類のものを用いると効果的である。)を用いたり、分子量の異なるものを2種以上混合するなどして3.5以上であるような広い分子量分布のものを製造することができ、どの様な分子量分布を有するものも本発明に利用することができる。好ましい分子量としては、135℃テトラリン溶液で測定した極限粘度として0.5~20.0程度であるのが一般的である。

上記方法で得られた実質的にシンジオタクチック構造のポリブテン-1は、上述のように加熱熔融し特定の形状に成形するか、あるいは炭素数5~20の炭化水素溶剤に溶解し、ついでキャスト成形

したのち溶剤を蒸発除去することで成形物とされる。成形物は、特に熔融成形したものは成形後比較的低温で、好ましくは40℃以下で比較的長時間保持することで結晶性のポリブテン-1とすることができる。この結晶構造のポリブテン-1にするためには高度にシンジオタクチック構造であるポリブテン-1を用い、例えば数時間~数日などと比較的長時間低温に保持することが必要である。

こうして製造された実質的に1つの結晶構造を有する成形物のCu-K $\alpha$ 線によるX線回折像をワイゼンベルグカメラで撮影した写真を第1図に示す。X線回折の測定結果から決定した格子定数がa=16.9、b=6.05、c=7.78Åである斜方晶系の結晶であり、8個のモノマー単位で1周期を構成する。

#### (実施例)

以下に実施例を示しさらに本発明を説明する。

#### 実施例1

常法にしたがって合成したイソプロピルシクロペンタジエニル-1-フルオレンをリチウム化し、四塩化ジルコニウムと反応し再結晶することで得

たイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド5mgと東洋アクリル製メチルアルミノキサン(重合度16.1)0.34gを用い、内容積200mlのオートクレープで40gのブテン-1と25℃で5時間攪拌混合した。反応後、未反応のブテン-1を蒸発除去しヘキサン100mlを残った固形分に加えさらにメタノール50mlを加えて60℃で30分間処理し、さらにヘキサン溶液を水で洗浄した。ヘキサン溶液を濃縮して約30mlとした後、キャスト成形してシートを得た。シートは30℃で30時間乾燥してヘキサンを完全に除去した。この成形物の一部を溶解して $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したシンジオタクチックペンタッド分率は0.92でありまたゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したプロピレン換算の分子量は数平均分子量が27500、重量平均分子量が42500であった。得られたシートのX線結晶写真を第1図に示す。この結果より格子定数は $a=16.9$ 、 $b=6.05$ 、 $c=7.78\text{\AA}$ である斜方晶系の結晶であり、8個のモノマー単位で1周期を構成することがわかる。

## 〔発明の効果〕

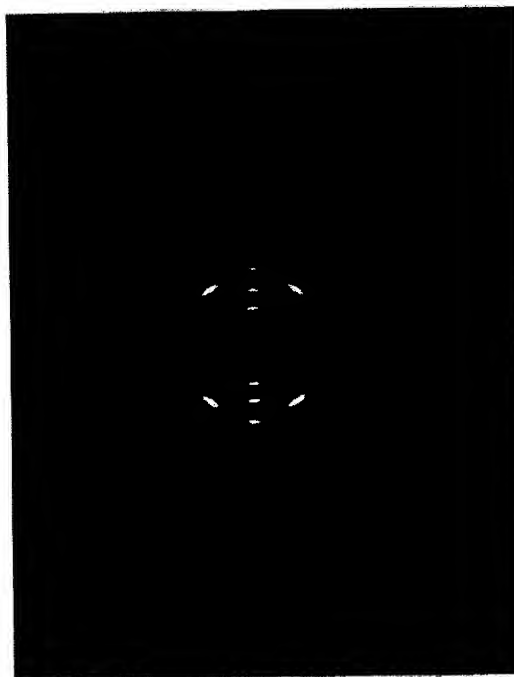
本発明の成形体は常温で結晶性であり種々の用途が期待できる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は図面にかわる本発明のポリブテン-1の成形物のX線回折の測定結果写真である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

第1図



DERWENT-ACC-NO: 1992-038632

DERWENT-WEEK: 200124

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Moulded polybutene prod. for room  
temp. crystallinity -  
prepd. by moulding polybutene  
comprising syndiotactic  
rhombic crystalline structure obtd.  
by polybutene-1  
transition

PRIORITY-DATA: 1990JP-0084841 (April 2, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 03285922 A		December 17, 1991	N/A
000	N/A		
JP 3156969 B2		April 16, 2001	N/A
003	C08J 005/00		

INT-CL (IPC): C08F110/08, C08J005/00 , C08L023:18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03285922A

BASIC-ABSTRACT:

Prod. is prepd. by moulding polybutene comprising syndiotactic rhombic crystalline structure with lattice constants of  $a = 16.9$ ,  $b = 6.05$  and  $c = 7.78$  Angstrom determined by X ray diffractiometry. Pref. the syndiotactic polybutene-1 is prepd. by process of J.A. Ewen (J. Am. Chem. Soc., 1988, 110, 6255-6256) by bulk, soln. or gas phase polymerising butene-1 in presence of catalyst sytem comprising transition metal cpd. with metrice ligand and aluminoxane in amt. of 50-5000 mol/mol transition metal cpd. at minus 100 deg.

C - plus 200 deg. C and 1-100 kg/cm<sup>2</sup>. It has syndiotactic pentad fraction of at least 0.5 and ratio of wt. average mol. wt./number average mol. wt. of 1.5-3.5 and intrinsic viscosity of 0.5-20.0 etc.

ADVANTAGE - Prod. has crystallinity at room temp.